

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 55054576
PUBLICATION DATE : 21-04-80

APPLICATION DATE : 13-10-78
APPLICATION NUMBER : 53125135

APPLICANT : NIPPON PARKERIZING CO LTD;

INVENTOR : MORIYA CHUGO;

INT.CL. : C23F 7/10

TITLE : FORMING METHOD FOR PHOSPHATE FILM OF STEEL

ABSTRACT : PURPOSE: To decrease the quantity of consumption of supply agent and forming quantity of insoluble phosphate group sludge, by adding $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ or $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ as reaction accelerator for supply at the time of treating the surface of steel by phosphate solution containing Zn^{2+} or Zn^{2+} and Ca^{2+} .

CONSTITUTION: On occasion of forming the film of phosphate on the surface of steel by using the phosphate solution containing Zn^{2+} or Zn^{2+} and Ca^{2+} , more than one kind of $\text{Zn}(\text{NO}_2)_2$ or $\text{Ca}(\text{NO}_2)_2$ are added to the above solution as reaction accelerator for supply in the state of solid or liquid. Hereby, concentration of treating liquid by electric conductivity is able to control by automatic control accurately and also, easily.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭55—54576

⑬ Int. Cl.³
C 23 F 7/10

識別記号

庁内整理番号
7537—4K

⑭ 公開 昭和55年(1980)4月21日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 鉄鋼のリン酸塩皮膜化成法

リ305号

⑯ 特 願 昭53—125135
⑰ 出 願 昭53(1978)10月13日
⑱ 発 明 者 八代国治
神奈川県高座郡綾瀬町寺尾1542—35
⑲ 発 明 者 福田昭光
松戸市馬橋1890—8 松戸ユウカ

⑳ 発 明 者 森谷忠吾
神奈川県戸塚区俣野町1403ドリームハイツ6—506
㉑ 出 願 人 日本パーカライジング株式会社
東京都中央区日本橋2丁目16番8号
㉒ 代 理 人 内藤保

明 細 書

1. 発明の名称

鉄鋼のリン酸塩皮膜化成法

2. 特許請求の範囲

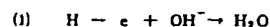
亜鉛イオン又は亜鉛イオンとカルシウムイオンとを含むリン酸塩処理液を用いて鉄鋼表面にリン酸塩皮膜を化成させる方法に於て、該処理液に補給する反応促進剤として亜硝酸亜鉛、亜硝酸カルシウム又はこれらの混合物を添加する事を特徴とする鉄鋼のリン酸塩皮膜化成法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は鉄鋼のリン酸塩皮膜化成法特にリン酸亜鉛皮膜化成法に関するもので、リン酸塩処理液に補給する反応促進剤として亜硝酸亜鉛、亜硝酸カルシウムはこれらの混合物を添加する事により、処理液を適正にかつ容易に管理する事が出来ると共に補給剤の消費量の減少及び不溶性リン酸塩であるスラッジの生成量を少なくする鉄鋼のリン酸塩皮膜化成法を提供する事を目的としている。

従来、鉄鋼へのリン酸塩処理法の適用は、リン

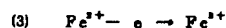
酸塩処理液に反応促進剤として Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 等の重金属イオン及び NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 等の酸化剤を添加する事によつて処理時間が5分以内に短縮されたことにより広く産業界で実施されている。リン酸塩処理液に添加する反応促進剤としての Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} 等の重金属イオンは鉄鋼表面でのローカルセルの形成により反応促進に寄与するとされており、一方 NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 等の酸化剤には次の3つの作用がある。



$\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$ のカソード反応によつて生じた H を H_2O に酸化して復極させる作用。



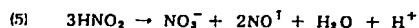
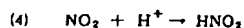
鉄を第一鉄イオン化する。即ちアノード反応に直接寄与する作用。



第一鉄イオンを酸化して第二鉄イオンとし不溶性の FeSO_4 を生ぜしめて反応系外に至らしめ、もつて(2)の反応を促進させる作用。

NO_3^- , NO_2^- , ClO_3^- , H_2O_2 等の酸化剤のうち NO_3^- は適

底な酸化力を持つことから、鉄鋼のリン酸塩皮膜化成法において最も重要な酸化剤である。NO₂⁻は通常 NO₂⁻ + NO₃⁻ 併用又は NO₂⁻ + NO₃⁻ + ClO₂⁻ 併用の形で使用されており、NO₂⁻は酸性水溶液中では大部分は HNO₂ の形をとり、リン酸塩処理液のPH域は1～5であることからリン酸塩処理液中では NO₂⁻は HNO₂ の形をとっている。NO₂⁻は酸性水溶液中では次の反応により不均一分解する。



この不均一分解はPHに依存し、HNO₂の半減期はPHが低いほど短い。リン酸塩処理液を作るための原液（以下建浴剤と略す）や処理液組成を維持するために使用する濃厚液（以下補給剤と略す）はいずれもPHが1～2と低い事及び或る程度の在庫期間を考慮する必要がある事から NO₂⁻を共存させることが出来ないの、反応促進剤に NO₂⁻を使用するタイプの場合、補給として補給剤の他に NaNO₂ 水溶液からなる促進剤を加える2液補給を実施している。

(3)

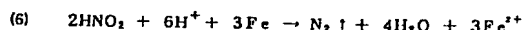
塩処理液の皮膜形成能力をも低下させることが起りうるものである。従つて建浴時のリン酸塩処理液へ塩素酸ソーダ又は亜硝酸ソーダ等のアルカリ金属イオンを含む反応促進剤を添加する事において、反応促進剤から入る Na⁺等のアルカリ金属イオンが蓄積されてくるようになり、建浴時における液組成を維持することが出来ないの、多かれ少かれその成分バランスが崩れるのが実状であり、良好な皮膜を化成させるためのリン酸塩処理液の管理を複雑にする欠点があり、更に Na⁺、NO₃⁻が増加する事により建浴当初に比較して電気伝導度が増加するため電気伝導度によりリン酸塩処理液濃度の自動制御が困難になる欠点があつた。

そこで上記の欠点をなくすために本発明者等は種々研究の結果、鉄鋼表面にリン酸塩皮膜を化成させる方法において、補給用反応促進剤として従来使用されていた亜硝酸ナトリウムの代わりに亜硝酸亜鉛及び／又は亜硝酸カリシウムを使用することと、更に補助的手段として補給剤から Zn²⁺及び／又は Ca²⁺及び NO₂⁻を削減する事により建浴時

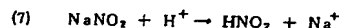
(5)

特開 昭55-54576(2)

HNO₂が酸化剤として鉄表面に作用した場合の反応は(6)式で示すことが出来る。



NaNO₂ 水溶液を反応促進剤として使用する事によりリン酸塩処理液中では下記(7)式の反応が起り Na⁺イオンが処理液に蓄積する。



又一方(5)式の分解反応により NO₂⁻もまたリン酸塩処理液に蓄積してくる。従つて NaNO₂ 水溶液を反応促進剤として使用するリン酸塩処理液による処理作業においては、処理液に Na⁺及び NO₃⁻が蓄積してくるのが通常である。Na⁺等のアルカリ金属イオン及び NO₃⁻等はリン酸塩皮膜形成物質ではなく、例えばリン酸塩処理液の Na⁺の増加は Zn²⁺、Mn²⁺、Ca²⁺等の皮膜形成カチオンの当該液中への溶存量を減少させるので、必然的に比等のカチオンは Na⁺イオンの混入に比例して、不溶性のリン酸塩となりスラッジとして析出することから、スラッジの生成量がそれだけを増加し、これは更に薬剤消費量の増加をもたらす、ひいてはリン酸

(4)

のリン酸塩処理液組成を維持する事が出来る事を見出して本発明を完成した。

即ち、亜鉛イオン又は亜鉛イオンとカルシウムイオンとを含むリン酸塩処理液を用いて鉄鋼表面にリン酸塩皮膜を化成させる方法に於て、該処理液に補給する反応促進剤として亜硝酸亜鉛、亜硝酸カルシウム又はこれらの混合物を添加する事により鉄鋼のリン酸塩皮膜化成が達成出来る。

亜鉛イオン又は亜鉛イオンとカルシウムイオンを含むリン酸塩処理液としては公知のものを使用する事が出来、濃厚液を調製後水で希釈し反応促進剤を添加して処理液とする。

亜鉛イオンを含むリン酸塩処理液は Zn²⁺ 0.3～1.0 g/l, Ni²⁺ 0～3 g/l, PO₄³⁻ 3～3.0 g/l, NO₂⁻ 1～3.0 g/l, Na⁺ 0～5 g/l, NO₃⁻ 0.02～0.6 g/l で全酸度と遊離酸度の比即ち酸比は5～80である。

尚全酸度は指示薬フェノールフタレン及び 0.1 NaOH を用いた滴定によつて決定され、滴定に要した ml 数を全酸度ポイント数とする。遊離酸度は指示薬メチルオレンジ及び 0.1 NaOH を用いた滴定

(6)

によつて決定され適定に要した ml 数を遊離酸度ポイント数とする。

又亜鉛とカルシウムイオンとを含むリン酸塩処理液は Zn^{2+} 0.3~1.0 g/l, Ca^{2+} 0.3~1.0 g/l, PO_4^{3-} 3~3.0 g/l, NO_3^- 2~6.0 g/l, Na^+ 0~2.0 g/l, NO_2^- 0.02~0.6 g/l で酸比 4~4.0 である。

必要に応じては反応促進剤として Ni^{2+} , CO^{2+} , Cu^{2+} 等の重金属イオン, ClO_2 , H_2O_2 等の酸化剤, BF_3 等の弗化物, SO_4^{2-} 等のアニオン等を 0.05~5 g/l 添加する事が出来る。

亜鉛イオンとリン酸イオンは皮膜形成によつて消費されるので、リン酸塩処理液の全酸度を検査して全酸度は所定のポイントの $\pm 5\%$ 以内に維持するように補給する。

消費した亜鉛イオン、リン酸イオン、硝酸イオン、亜硝酸イオン等をリン酸塩処理液に再供給し、処理液組成を維持するために使用する補給剤は皮膜形成に直接あずかる Zn^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} 等のカチオンとリン酸及び硝酸、塩素酸等の酸化剤更に必要に応じて少量のアニオンからなる濃厚な酸性水溶液で

ある。

補給剤を亜鉛イオンを含むリン酸塩処理液に補給する場合は、 Zn^{2+} 1.0~10.0 g/l, Ni^{2+} 0~3.0 g/l, PO_4^{3-} 1.00~5.00 g/l, NO_3^- 0~1.00 g/l, 酸比 2~8 である。

又補給剤を亜鉛イオンとカルシウムイオンとを含むリン酸塩処理液に補給する場合は、 Zn^{2+} 1.0~10.0 g/l, Ni^{2+} 0~3.0 g/l, PO_4^{3-} 1.00~5.00 g/l, NO_3^- 0~2.00 g/l, 酸比 1.5~8 である。

必要に応じては塩素酸等の酸化剤, BF_3 等の弗化物, SO_4^{2-} 等のアニオンを添加する事が出来る。

補給剤中に沈殿物が析出しない均一な水溶液の状態を維持するためには補給剤中のアニオン/カチオン当量が3以上であることが必要である。特に冬期貯蔵時においても補給剤から沈殿物が析出しないようにするには、該補給剤におけるアニオン/カチオンの当量比が3に近い場合には硝酸を含有させる必要がある。

補給に際してはリン酸塩処理液に亜硝酸亜鉛、亜硝酸カルシウムを固体又は液体で添加する。

(7)

(8)

リン酸塩処理液の処理温度は 30~80℃ で処理時間 30 秒~30 分間でスプレー法、浸漬法等の公知の方法で鉄鋼を処理する。

補給に反応促進剤として亜硝酸亜鉛又は亜硝酸カルシウムは使用する事により電気伝導度による処理液濃度を自動制御により正確かつ容易に管理する事が出来ると共に補給剤消費量の減少及び不溶性リン酸塩であるスラッジ生成量を少なくする事が出来る。

以下実施例を挙げて本発明を説明する。

実施例 1.

0.06×20×30mm の市販の軟鋼板 (JIS-G3141) を第 1 表の工程順及び工程条件で処理した。

処理にともなうリン酸塩処理液の変動に対処するため全酸度が一定に維持されるよう補給剤を補給した。

又反応促進剤濃度が一定に維持されるように第 2 表の反応促進剤を補給した。

上記のようにして連続処理実験を進めリン酸塩処理液 1 l 当り 1.0 m³ の処理を行った。

第 1 表

工程順	薬剤	工程条件			処理方式
		濃度	温度	時間	
① 脱脂	ハロクリン 3048 ※1	2.0 g/l	60℃	2分	スプレー
② 水洗	—	—	25℃	30秒	スプレー
③ 鉄面調整	※2 ハロクリン 3048	3 g/l	25℃	30秒	スプレー
④ リン酸塩処理	※3 リン酸塩処理液	適量 全酸度 1.0 g/l	55℃	2分	スプレー
⑤ 水洗	—	—	25℃	30秒	スプレー
⑥ 乾燥	—	—	120℃	2分	熱風循環式オーブン

※1 登録商標 日本パーカライジング製

※2 同上

※3 第 3 表に処理液組成を示す

(9)

建浴当初のリン酸塩処理液及び10m³/ℓ処理した後のリン酸塩処理液の成分分析結果と電気伝導度の測定結果第3表に示す。

第 2 表

補 給 剤	反 応 促 進 剤
Zn ²⁺ 5 6.6 g/l	Zn (NO ₃) ₂ 2 0 0 g/l
Ni ²⁺ 0.5 "	
PO ₄ ³⁻ 3 1 0 "	
BF ₄ ⁻ 3 "	
SO ₄ ²⁻ 7 "	
アニオン／カチオン 当 量 比 = 5.7 1	

特開 昭55-54576 (4)

第 3 表

	10m ³ /ℓ 処理後のリン酸塩処理液	
	建浴当初リン酸塩処理液	電気伝導度 μΩ/cm
Zn ⁺⁺	3.13 g/ℓ	3.20 g/ℓ
Ni ⁺⁺	0.01 "	0.01 "
PO ₄ ³⁻	7.60 "	7.70 "
NO ₃ ⁻	1.87 "	1.90 "
BF ₄ ⁻	0.12 "	0.11 "
SO ₄ ²⁻	0.35 "	0.33 "
Na ⁺	0.48 "	0.23 "
NO ₂ ⁻	0.10 "	0.10 "
	10.500	10.650

02

この処理で消費した補給剤と反応促進剤の量及びタンク内に生成したスラッジ量を第4表に示す。

第 4 表

補給剤消費量	440 g
反応促進剤消費量 [Zn(NO ₃) ₂ 100%換算]	72 g
スラッジ生成量 (105℃ 24時間乾燥)	180 g

対照例 1.

実施例1の補給剤及び反応促進剤の代わりに第5表の補給剤と反応促進剤を使用したこと以外は全く実施例1と同様の条件でリン酸塩処理液1ℓ当り10m³の処理を行った。

建浴当初のリン酸塩処理液及び10m³/ℓ処理した後のリン酸塩処理液の成分分析結果と電気伝導度の測定結果を第6表に示す。

第 5 表

補 給 剤		反 応 促 進 剤
Zn ⁺⁺	120 g/ℓ	NaNO ₂ 400 g/ℓ
Ni ⁺⁺	0.5 "	
PO ₄ ³⁻	334.5 "	
NO ₃ ⁻	60 "	
BF ₄ ⁻	3 "	
SO ₄ ²⁻	7 "	
アニオン/カチオン 当量比 = 3.17		

00

第 6 表

	建浴当初リン酸塩処理液	10 m ³ /ℓ 処理後のリン酸塩処理液
Zn ²⁺	3.13 g/ℓ	2.20 g/ℓ
Ni ²⁺	0.01 "	0.01 "
PO ₄ ³⁻	7.60 "	8.00 "
NO ₃ ⁻	1.87 "	2.80 "
BF ₄ ⁻	0.12 "	0.11 "
SO ₄ ²⁻	0.35 "	0.38 "
Na ⁺	0.48 "	1.90 "
NO ₂ ⁻	0.10 "	0.10 "
電気伝導度 μΩ/cm	10,500	13,500

特開 昭55-54576(5)

この処理で消費した補給剤と反応促進剤の量及びタンク内に生成したスラッジ量を第7表に示す。

第 7 表

補給剤消費量	530 g
促進剤消費量 (NaNO ₂ 100%換算)	71 g
スラッジ生成量	260 g

実施例 2.

0.06×15×20 cm の市販の軟鋼板 (JIS G3141)

第8表の工程順及び工程条件で処理した。

第 8 表

工程順	薬 剤	工 程	条 件	処 理 方 式
		タ ン ク 容 量	温 度	時 間
①脱脂	※4 アルカリ 4360	20ℓ	60℃	2分
②水洗	—	50ℓ	25℃	30秒
③表面調整	※5 ハートリンZ	3ℓ	25℃	30秒
④リン酸塩処理	※5 リン酸塩 2.5 g/ℓ	10ℓ	65℃	3分
⑤水洗	—	50ℓ	25℃	30秒
⑥乾燥	—	—	120℃	2分

※4 登録商標 日本ババカライジング製
※5 第10表に処理液組成を示す

09

処理にともなうリン酸塩処理液の変動に対処するため全酸度が一定に維持されるように第9表の補給剤を補給した。又反応促進剤濃度が一定に維持されるように第9表の反応促進剤を補給した。上記のようにして連続処理実験を進めリン酸塩処理液1ℓ当たり10 m³の処理を行った。

建浴当初のリン酸塩処理液及び10 m³/ℓ処理した後のリン酸塩処理液の成分分析結果と電気伝導度の測定結果を第10表に示す。

第 9 表

補 給 剤	反 応 促 進 剤
Zn 11.8 g/ℓ	Zn(NO ₃) ₂ 200 g/ℓ
PO ₄ 237 "	Ca(NO ₃) ₂ 50 "
アニオン/カチオン 当量比 = 20.8	

09

第 10 表

	建浴当初リン酸塩処理液	10 m ³ /ℓ 処理後のリン酸塩処理液
Zn ²⁺	4.10 g/ℓ	4.02 g/ℓ
Ca ²⁺	4.17 "	4.22 "
PO ₄ ³⁻	10.85 "	11.05 "
NO ₃ ⁻	15.92 "	15.50 "
Na ⁺	0.46 "	0.23 "
NO ₂ ⁻	0.25 "	0.25 "
電気伝導度 μΩ/cm	27,900	28,100

09

第 12 表

補 給 剤	反 応 促 進 剤
Zn ²⁺ 91 g/ℓ	NaNO ₂ 400 g/ℓ
Ca ²⁺ 15 "	
PO ₄ ³⁻ 297 "	
NO ₃ ⁻ 79 "	
アニオン/カチオン 当量比 = 3.02	

20

心特開 昭55-54576(6)

この処理で消費した補給剤と反応促進剤の量及びタンク内に生成したスラッジ量を第 11 表に示す。

第 11 表

補給剤消費量	880 g
反応促進剤消費量 (Zn(NO ₂) ₂ 80% Ca(NO ₂) ₂ 20%) 混合物換算)	155 g
スラッジ生成量 (105℃ 24 時間乾燥)	420 g

対照例 2.

実施例 2 の補給剤及び反応促進剤の代わりに第 12 表の補給剤と反応促進剤を使用したこと以外は全く実施例 2 と同様の条件で、リン酸塩処理液 1 ℓ 当り 10 m³ の処理を行つた。

建浴当初のリン酸塩処理液及び 10 m³/ℓ 処理した後のリン酸塩処理液の成分分析結果と電気伝導度の測定結果を第 13 表示す。

21

第 13 表

	建浴当初リン酸塩処理液	10 m ³ /ℓ 処理後のリン酸塩処理液
Zn ²⁺	4.10 g/ℓ	3.27 g/ℓ
Ca ²⁺	4.17 "	4.10 "
PO ₄ ³⁻	10.85 "	11.62 "
NO ₃ ⁻	15.92 "	20.03 "
Na ⁺	0.46 "	2.76 "
NO ₂ ⁻	0.25 "	0.25 "
電気伝導度 μΩ/cm	27,900	36,800

22

特開 昭55-54576(7)

この処理で消費した補給剤と反応促進剤の量及びタンク内に生成したスラッジ量を第14表に示す。

第 14 表

補給剤消費量	1,020 g
反応促進剤消費量 (NaNO_2 100% 換算)	160 g
容器内に生成したスラッジ量	510 g

特許出願人 日本パーカライジング株式会社
代理人 内 藤 保

22

